

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23. 1. 2004

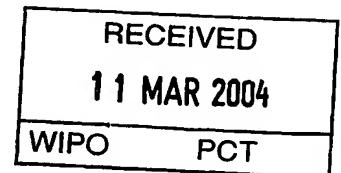
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 1月 23日

出願番号  
Application Number: 特願 2003-015361  
[ST. 10/C]: [JP 2003-015361]

出願人  
Applicant(s): 大和紡績株式会社  
ダイワボウポリテック株式会社

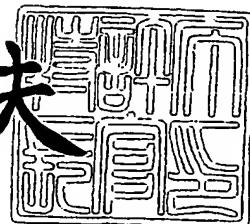


PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 R7588  
【提出日】 平成15年 1月23日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 2/16  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町古宮 877番地 ダイワボウポリテック株式会社播磨研究所内  
【氏名】 山本 博之  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町古宮 877番地 ダイワボウポリテック株式会社播磨研究所内  
【氏名】 木田 達宣  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町古宮 877番地 ダイワボウポリテック株式会社播磨研究所内  
【氏名】 上籠 利夫  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002923  
【氏名又は名称】 大和紡績株式会社  
【特許出願人】  
【識別番号】 300049578  
【氏名又は名称】 ダイワボウポリテック株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 110000040  
【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ  
【代表者】 池内 寛幸  
【電話番号】 06-6135-6051

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 139757**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0109305**【包括委任状番号】** 0203319**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セパレータ材料とその製造方法およびアルカリ二次電池用セパレータ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊度0.5dtex未満のポリオレフィン極細短纖維と他のポリオレフィン短纖維からなり、他のポリオレフィン短纖維としてポリオレフィン熱接着性短纖維を含み、少なくとも一部の前記ポリオレフィン熱接着性短纖維が扁平化されて構成する纖維を接着した、スルホン化されてなる不織布であり、前記不織布の比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たすとともに下記の範囲を満たすセパレータ材料。

- (1) 前記不織布における電子分光法(ESCA)により測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比( $S/C$ )<sub>E</sub>が、 $5 \times 10^{-3}$ 以上 $60 \times 10^{-3}$ 以下の範囲である。
- (2) 前記不織布におけるフラスコ燃焼法により測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比( $S/C$ )<sub>B</sub>が、 $2.5 \times 10^{-3}$ 以上 $7 \times 10^{-3}$ 以下の範囲である。
- (3) ( $S/C$ )<sub>E</sub>と( $S/C$ )<sub>B</sub>の比[ $(S/C)_E / (S/C)_B$ ] (スルホン化深度)が、1.5以上12以下の範囲である。
- (4) JIS-L-1096における不織布縦方向の引張強さが120N/5cm以上である。

【請求項2】 不織布の厚み方向において、不織布表層部を構成する纖維の扁平化の割合が不織布内部よりも多い請求項1記載のセパレータ材料。

【請求項3】 不織布を100質量部としたとき、ポリオレフィン極細短纖維が20質量部以上80質量部以下の範囲にあり、他のポリオレフィン短纖維が80質量部以上20質量部以下の範囲にあり、他のポリオレフィン短纖維のうちポリオレフィン熱接着性短纖維が50mass%以上90mass%以下の範囲で含有する請求項1または2記載のセパレータ材料。

【請求項4】 繊度0.5dtex未満のポリオレフィン極細短纖維と纖維強度5cN/dtex以上のポリオレフィン高強度短纖維を含み、少なくとも一部のポリオレ

フィン高強度短纖維が扁平化されてスルホン化されてなる不織布であり、前記不織布の比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たすとともに下記の範囲を満たすセパレータ材料。

- (1) 前記不織布における電子分光法 (E S C A) により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_E$  が、 $5 \times 10^{-3}$  以上  $60 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。
- (2) 前記不織布におけるフラスコ燃焼法により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_B$  が、 $2.5 \times 10^{-3}$  以上  $7 \times 10^{-3}$  以下の範囲である。
- (3)  $(S/C)_E$  と  $(S/C)_B$  の比 [ $(S/C)_E / (S/C)_B$ ] (スルホン化深度) が、 $1.5$  以上  $12$  以下の範囲である。
- (4) J I S - L - 1 0 9 6 における不織布縦方向の引張強さが $120\text{ N}/5\text{ cm}$  以上である。

**【請求項 5】** ポリオレフィン極細短纖維が、少なくとも一部の分割型複合短纖維を割纖して得られる短纖維である請求項 1～4 のいずれかに記載のセパレータ材料。

**【請求項 6】** 分割型複合短纖維が、ポリメチルペンテン樹脂を 1 成分とする請求項 5 記載のセパレータ材料。

**【請求項 7】** 不織布が、水流交絡処理されてなる湿式不織布である請求項 1～6 のいずれかに記載のセパレータ材料。

**【請求項 8】** スルホン化が、 $\text{SO}_3$  ガスによる硫黄原子を含む官能基の導入による請求項 1～7 のいずれかに記載のセパレータ材料。

**【請求項 9】** 繊度 $0.5\text{ dtex}$ 未満のポリオレフィン極細短纖維と他のポリオレフィン短纖維からなり、他のポリオレフィン短纖維としてポリオレフィン熱接着性短纖維を含む纖維を湿式抄紙し、

前記ポリオレフィン熱接着性短纖維が溶融する温度で熱処理して、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短纖維を扁平化して構成纖維を熱接着させ、

次いで、水流交絡処理を施して構成する纖維同士を交絡させ、

その後、スルホン化処理を施して硫黄原子を含む官能基を付与し、

次いで、熱プレス処理を施して、不織布の比表面積を $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲とするセパレータ材料の製造方法。

【請求項10】 他のポリオレフィン短纖維がポリオレフィン熱接着性短纖維以外に纖維強度 $5\text{ cN/dtex}$ 以上のポリオレフィン高強度短纖維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン高強度短纖維を扁平化させた湿式抄紙である請求項9記載のセパレータ材料の製造方法。

【請求項11】 スルホン化処理が、温度 $40^\circ\text{C}$ 以上 $90^\circ\text{C}$ 以下の範囲からなる $\text{SO}_3$ ガス処理である請求項9または10記載のセパレータ材料の製造方法。

【請求項12】 水流交絡処理が、水圧 $2\text{ MPa}$ 以上 $9\text{ MPa}$ 以下の範囲で水流を噴射してなる請求項9～11のいずれかに記載のセパレータ材料の製造方法。

【請求項13】 熱プレス処理が、 $40^\circ\text{C}$ より高く、構成する纖維の溶融する温度より $30^\circ\text{C}$ 以上低い温度の一対のカレンダーロールを用いて、前記不織布を線圧 $150\text{ N/cm}$ 以上 $1500\text{ N/cm}$ 以下の範囲で加圧するカレンダーロール処理である請求項9～12のいずれかに記載のセパレータ材料の製造方法。

【請求項14】 不織布を構成する纖維の比表面積から算出した不織布の見掛け比表面積に対する、不織布の比表面積の割合（比表面積増加率）が $120\%$ 以上 $200\%$ 以下の範囲となるように調整する請求項9～13のいずれかに記載のセパレータ材料の製造方法。

【請求項15】 請求項1～8のいずれかに記載のセパレータ材料、または請求項9～14のいずれかに記載の製造方法により得られたセパレータ材料からなるアルカリ二次電池用セパレータ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン短纖維を含み、スルホン化されてなる不織布であって、アルカリ二次電池、リチウムイオン二次電池、あるいは電気二重層キャパシタ、コンデンサーなどの電気素子、あるいはイオン交換セパレータ（イオンキャッチャー）などに用いられるセパレータ材料に関するものである。特には、ニッケルーカドミウム電池、ニッケルー亜鉛電池、ニッケルー水素電池等のアルカリ

二次電池用途において、自己放電特性に優れたセパレータ材料およびアルカリ二次電池用セパレータに関するものである。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、アルカリ二次電池などに用いられるセパレータ材料としては、ポリプロピレン等のポリオレフィン系繊維からなり、親水化処理した不織布が好ましく使用されている。特に、親水化処理としてスルホン化処理を用いたセパレータ材料は、充放電を繰り返したときの自己放電特性に優れることから好ましく使用されている。しかしながら、スルホン化処理を用いたセパレータ材料は、ポリオレフィン繊維の強度が劣化し易く、ひいては不織布自体の引張強さの低下を引き起こす。このため、電池の高容量化に伴ってセパレータ材料を薄型化した場合にショートが発生しやすかったりするなど電池組み込み時の工程性に問題があった。

### 【0003】

前記不織布強力の低下を抑制するため、様々な試みがなされている。例えば、下記特許文献1では、ポリプロピレン原繊維にウォータージェット加工を施し、繊維表面をフィルブル化させて比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のポリプロピレン原繊維とした後に、湿式抄紙して非接触スルホン化処理を施した二次電池用セパレーターが提案されている。下記特許文献2では、10vol%以上のイオウ含有化合物ガスの存在下で、大気圧下にて放電処理を施して、X線光電子分光法により測定されるS/Cとフラスコ燃焼法により測定されるS/Cの比が15以上を満たすアルカリ電池用セパレータが提案されている。下記特許文献3では、ポリスチレンなど易スルホン化繊維とポリオレフィン系繊維とを混纖し、マイルドなスルホン化条件で処理されて、X線光電子分光法により測定されるS/Cとフラスコ燃焼法により測定されるS/Cの比が10～50を満たすアルカリ電池用セパレータが提案されている。下記特許文献4では、スルホン化されたポリプロピレンからなり、スルホン化度(S/C)が $2.0 \times 10^{-3} \sim 5.5 \times 10^{-3}$ を満たし、比表面積が $0.6 \sim 0.9\text{ m}^2/\text{g}$ を満たす自己放電特性が良好なアルカリ蓄電池用セパレータが提案されている。

### 【0004】

**【特許文献1】**

特開平11-144698号公報

**【0005】****【特許文献2】**

特開平11-317213号公報

**【0006】****【特許文献3】**

特開平11-297294号公報

**【0007】****【特許文献4】**

特開2001-313066号公報

**【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記セパレータ材料には、以下の問題がある。例えば、特許文献1では、ポリプロピレン原纖維の比表面積を大きくすることにより、緩やかなスルホン化処理条件でも高度にスルホン化することができ、纖維強度の低下も抑制することを試みている。しかしながら、湿式抄紙前の原綿段階で原纖維にウォータージェット加工を施す必要があるため、コスト高となる。さらに、充放電を繰り返したときに自己放電を引き起こす場合があった。特許文献2では、10vo 1%以上のイオウ含有化合物ガスの存在下で、大気圧下にて放電処理を採用することにより、イオウ含有原子団を不織布表面側に局在させ、不織布の深い内部にまでイオウ含有原子団を導入させずにして、不織布強力を維持しようと試みている。また、特許文献3では、ポリスチレンなど易スルホン化纖維を用いて、マイルドなスルホン化条件で処理することにより、易スルホン化纖維で有効なスルホン酸基量を得て、ポリオレフィン纖維のスルホン化度合いを抑えて纖維強度の低下を抑制しようと試みている。しかしながら、いずれの電池セパレータも初期から十分な出力特性を維持し難いとともに、経時的に自己放電性能が低下してしまう場合があった。特許文献4では、セパレータのスルホン化度(S/C)と比表面積を規定することで充放電200サイクル後の自己放電を改良しているが、さ

らに充放電を繰り返したときに自己放電を抑制することができない場合があった。特許文献5では、高圧水流処理の後に熱融着処理しているため、不織布内部まで圧縮されて、空間がなくなり、スルホン化処理が内部まで均一にできず、自己放電性能が低下するという問題があった。

### 【0009】

本発明は、これらの実情を鑑みてなされたものであり、充放電を繰り返したときの自己放電特性に優れ、電池組み込み時の工程性や耐ショート性に優れたセパレータ材料とその製造方法およびアルカリ二次電池用セパレータを提供することを目的とする。

### 【0010】

#### 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の第1番目のセパレータ材料は、纖度0.5 dtex未満のポリオレフィン極細短纖維と他のポリオレフィン短纖維からなり、他のポリオレフィン短纖維としてポリオレフィン熱接着性短纖維を含み、少なくとも一部の前記ポリオレフィン熱接着性短纖維が扁平化されて構成する纖維を接着した、スルホン化されてなる不織布であり、前記不織布の比表面積が0.5m<sup>2</sup>/g以上1.2m<sup>2</sup>/g以下の範囲を満たすとともに下記の範囲を満たすことを特徴とする。

- (1) 前記不織布における電子分光法(ESCA)により測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比(S/C)<sub>E</sub>が、 $5 \times 10^{-3}$ 以上 $60 \times 10^{-3}$ 以下の範囲である。
- (2) 前記不織布におけるフラスコ燃焼法により測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比(S/C)<sub>B</sub>が、 $2.5 \times 10^{-3}$ 以上 $7 \times 10^{-3}$ 以下の範囲である。
- (3) (S/C)<sub>E</sub>と(S/C)<sub>B</sub>の比[(S/C)<sub>E</sub> / (S/C)<sub>B</sub>] (スルホン化深度)が、1.5以上12以下の範囲である。
- (4) JIS-L-1096における不織布縦方向の引張強さが120N/5cm以上である。

### 【011】

次に本発明の第2番目のセパレータ材料は、纖度0.5dtex未満のポリオレフイン極細短纖維と纖維強度5cN/dtex以上のポリオレフィン高強度短纖維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン高強度短纖維が扁平化されてスルホン化されてなる不織布であり、前記不織布の比表面積が0.5m<sup>2</sup>/g以上1.2m<sup>2</sup>/g以下の範囲を満たすとともに下記の範囲を満たすことを特徴とする。

- (1) 前記不織布における電子分光法(ESCA)により測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比(S/C)<sub>E</sub>が、5×10<sup>-3</sup>以上60×10<sup>-3</sup>以下の範囲である。
- (2) 前記不織布におけるフラスコ燃焼法により測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比(S/C)<sub>B</sub>が、2.5×10<sup>-3</sup>以上7×10<sup>-3</sup>以下の範囲である。
- (3) (S/C)<sub>E</sub>と(S/C)<sub>B</sub>の比[(S/C)<sub>E</sub>/(S/C)<sub>B</sub>] (スルホン化深度)が、1.5以上12以下の範囲である。
- (4) JIS-L-1096における不織布縦方向の引張強さが120N/5cm以上である。

#### 【0012】

次に本発明のセパレータ材料の製造方法は、纖度0.5dtex未満のポリオレフイン極細短纖維と他のポリオレフィン短纖維からなり、他のポリオレフィン短纖維としてポリオレフィン熱接着性短纖維を含む纖維を湿式抄紙し、

前記ポリオレフィン熱接着性短纖維が溶融する温度で熱処理して、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短纖維を扁平化して構成纖維を熱接着させ、

次いで、水流交絡処理を施して構成する纖維同士を交絡させ、

その後、スルホン化処理を施して硫黄原子を含む官能基を付与し、

次いで、熱プレス処理を施して、不織布の比表面積を0.5m<sup>2</sup>/g以上1.2m<sup>2</sup>/g以下の範囲とすることを特徴とする。

#### 【0013】

次に本発明のアルカリ二次電池用セパレータは、前記セパレータ材料、または前記製造方法により得られたセパレータ材料からなることを特徴とする。

#### 【0014】

### 【発明の実施の形態】

本発明者等は上記従来の課題を克服するセパレータ材料につき鋭意検討した結果、自己放電特性が、硫黄原子が偏在していることに起因することを見い出した。具体的には、従来のセパレータは不織布の引張強さを維持するため、硫黄原子を不織布の厚み方向における不織布表層付近に偏在させていた。そのため、不織布の厚み方向において電解液の偏在が起こり易く、充放電を繰り返した時にセパレータの内部で部分的な液枯れ、液溜まりが発生し易い傾向にあった。さらに、不織布の比表面積においても、単に纖度を小さく（纖維の太さを細く）して比表面積を調整するだけでは、硫黄原子の偏在化を抑制しつつ、所望の不織布の引張強さを得るのは困難であることを知った。そこで、セパレータ材料の厚み方向におけるスルホン化強度（硫黄原子を含む官能基の量）の分布と不織布の引張強さの関係に着目し、所望の不織布の比表面積を満たすように熱接着性短纖維を扁平化させた熱接着不織布および／または所望の不織布の比表面積を満たすように高強度短纖維を扁平化させた不織布を、適度な条件でスルホン化することにより、特定のスルホン化強度を有し、セパレータの表層部と内部との間におけるスルホン化強度の偏在を抑えつつ、十分な不織布の引張強さを有するセパレータ材料が得られることを見い出し、本発明に至った。

### 【0015】

前記セパレータ材料、または前記製造方法により得られたセパレータ材料からなるアルカリ二次電池用セパレータは、充放電を繰り返したときの自己放電特性に優れるとともに、電池組み込み時の工程性や耐ショート性に優れる。

### 【0016】

本発明に用いられる不織布は、纖度0.5dtex未満のポリオレフィン極細短纖維と他のポリオレフィン短纖維からなり、他のポリオレフィン短纖維としてポリオレフィン熱接着性短纖維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短纖維が扁平化され、構成する纖維が接着された熱接着不織布で構成し、不織布の比表面積を0.5m<sup>2</sup>/g以上1.2m<sup>2</sup>/g以下の範囲とすることにより、不織布をスルホン化したときに不織布強力の劣化を抑制する一方、不織布厚み方向（表面から内部にかけて）におけるスルホン化強度の差を抑制することができる。そ

の結果、充放電を繰り返し時におけるセパレータ内部での部分的な液枯れや液溜まり現象を抑制し、経時的に自己放電性能が低下するのを解消することができる。

### 【0017】

また、纖度0.5dtex未満のポリオレフィン極細短纖維と他のポリオレフィン短纖維からなり、他のポリオレフィン短纖維として纖維強度5cN/dtex以上のポリオレフィン高強度短纖維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン高強度短纖維が扁平化されたスルホン化されてなる不織布であり、前記不織布の比表面積が0.5m<sup>2</sup>/g以上1.2m<sup>2</sup>/g以下の範囲に調整することによっても、上記と同様の効果が得られる。もちろん上記を組み合せたもの、すなわち、他のポリオレフィン短纖維として纖度0.5dtex未満のポリオレフィン極細短纖維とポリオレフィン熱接着性短纖維と纖維強度5cN/dtex以上のポリオレフィン高強度短纖維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短纖維および少なくとも一部のポリオレフィン高強度短纖維が扁平化され、構成する纖維がポリオレフィン熱接着性短纖維により接着された熱接着不織布で構成し、不織布の比表面積を0.5m<sup>2</sup>/g以上1.2m<sup>2</sup>/g以下の範囲に調整する場合でも可能である。

### 【0018】

本発明に用いられる纖度0.5dtex未満のポリオレフィン極細短纖維は、断面形状が円形、異形、中空などの纖維断面を有するものが挙げられる。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリメチルペンテンなどのホモ、コポリマーのうち少なくとも1種から選ばれるポリオレフィン樹脂を含むもので構成されたものである。なかでもスルホン化処理における纖維表面改質性（硫黄原子を含む官能基の導入し易さ）を考慮すると、ポリプロピレン、プロピレンコポリマー、ポリメチルペンテン、およびメチルペンテンコポリマーから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

### 【0019】

前記ポリオレフィン極細短纖維における纖度は、0.5dtex未満である。ポリオレフィン極細短纖維における好ましい纖度の下限は、0.05dtexである。好ましい纖度の上限は、0.3dtexである。ポリオレフィン極細短纖維の纖度を0

5 dtex未満とすることにより、不織布の緻密化を可能とし、耐ショート性を向上させることができる。さらに、纖維の比表面積が向上するので、スルホン化処理において比較的弱い条件で処理しても、十分なスルホン化強度を得ることができる。その結果、電池に組み込んだ場合に自己放電性の低下を抑制することができる。

### 【0020】

前記ポリオレフィン極細短纖維を得る方法として、例えば、ポリオレフィン樹脂を単独で紡糸する方法、鞘芯型、並列型の複合紡糸する方法、分割型に複合紡糸をした纖維を割纖する方法、海島型に複合紡糸をした纖維の一部を溶出する方法などが挙げられる。なかでも分割型複合短纖維は、割纖後の纖維断面が楔型や略台形型などの異形断面であり纖維の比表面積が大きいとともに、後述する水流交絡処理時に割纖とともに交絡がなされて不織布厚み方向にも適度に纖維が配向する。そのため、スルホン化処理によって硫黄原子を含む官能基は、不織布内部にまで導入させることができるとより、好ましい。

### 【0021】

また、前記ポリオレフィン極細短纖維のうち少なくとも一部の短纖維は、湿式抄紙時の熱処理や厚み加工時の熱プレス処理などによって扁平化されると、纖維の比表面積がさらに向上する。その結果、不織布の比表面積を向上させることができ、好ましい。特に、不織布表面付近を構成するポリオレフィン極細短纖維の扁平化の割合を不織布内部よりも多くすることにより、不織布表層部よりも不織布内部により大きい空隙を確保することができる。そのため、スルホン化処理、特にSO<sub>3</sub>ガス処理において反応物質が不織布内部に滞留し易くなつて、硫黄原子を含む官能基が不織布内部に導入し易くなるものと推定する。ここでいう「扁平化の割合」とは、セパレータ材料の断面を拡大観察し、構成する纖維が外力などによって扁平化されたときの程度を目視で、あるいは扁平化前後における纖維の最大差し渡し長さと前記最大差し渡し長さに対して垂直方向のうち最大となる部分の長さの比で求められる扁平率を比較して判断した。図2に本発明のセパレータ材料の断面における電子顕微鏡写真を示す。図2によればポリオレフィン極細短纖維および他のポリオレフィン短纖維からなる構成纖維の扁平化の割合にお

いて、不織布表層部の方が不織布内部よりも扁平化が進んでいることが判る。

#### 【0022】

前記分割型複合短纖維の具体的な組み合わせとしては、ポリメチルベンテン、ポリプロピレン、ポリエチレン、これらのコポリマーのうち少なくとも2成分から選ばれるポリオレフィン樹脂であることが好ましい。図1に前記分割型複合短纖維の纖維断面の一例を示す。符号1は第1成分、符号2は第2成分を示す。

#### 【0023】

前記ポリオレフィン極細短纖維は、不織布100質量部としたとき、20質量部以上80質量部以下の範囲であることが好ましい。より好ましいポリオレフィン極細短纖維の含有量の下限は、30質量部である。さらに好ましいポリオレフィン極細短纖維の含有量の下限は、35質量部である。より好ましいポリオレフィン極細短纖維の含有量の上限は、60質量部である。さらに好ましいポリオレフィン極細短纖維の含有量の上限は、55質量部である。ポリオレフィン極細短纖維の含有量が20質量部未満であると、不織布を緻密にすることが困難となり、耐ショート性に劣る。さらに、不織布の比表面積が小さく、ひいては自己放電性が低下する傾向となる。ポリオレフィン極細短纖維の含有量が80質量部を超えると、不織布が緻密になり過ぎるため、ガス通過性が低下して内圧、内部抵抗が上昇する傾向となる。さらに、不織布の比表面積が大きくなり過ぎるため、所望の(S/C)<sub>E</sub>と(S/C)<sub>B</sub>の比を得ることが困難となる場合がある。

#### 【0024】

例えば、前記ポリオレフィン極細短纖維として前記分割型複合短纖維を用いる場合、分割型複合短纖維の割纖の割合によって不織布の比表面積が左右されるので、上記ポリオレフィン極細短纖維の含有量となるように分割型複合短纖維の含有量や割纖割合を調整するとよい。分割型複合短纖維は不織布100質量部としたとき、20質量部以上80質量部以下の範囲であることが好ましい。より好ましい分割型複合短纖維の含有量の下限は、30質量部である。さらに好ましい分割型複合短纖維の含有量の下限は、35質量部である。より好ましい分割型複合短纖維の含有量の上限は、60質量部である。さらに好ましい分割型複合短纖維の含有量は、55質量部である。

## 【0025】

前記分割型複合短纖維における割纖率は、50%以上であることが好ましい。より好ましい割纖率の下限は、60%である。前記分割型複合短纖維における割纖率が50%未満であると、ポリオレフィン極細短纖維の含有量の調整が困難となる場合がある。例えば、分割型複合短纖維における割纖率が50%であれば、所望のポリオレフィン極細短纖維を得るのに不織布100質量部としたとき分割型複合短纖維を少なくとも40質量部含有するようにするとよい。

## 【0026】

本発明のセパレータ材料は、前記ポリオレフィン極細短纖維以外に、他のポリオレフィン短纖維で構成される。不織布を100質量部としたとき、他のポリオレフィン短纖維は80質量部以上20質量部以下の範囲にあることが好ましい。より好ましい他のポリオレフィン短纖維の含有量の下限は、40質量部である。さらに好ましい他のポリオレフィン短纖維の含有量の下限は、45質量部である。より好ましい他のポリオレフィン短纖維の含有量の上限は、70質量部である。さらに好ましい他のポリオレフィン短纖維の含有量の上限は、65質量部である。なお、必要に応じて、ポリオレフィン纖維以外の短纖維を本発明の効果を損なわない範囲で含んでもよい。

## 【0027】

前記他のポリオレフィン短纖維として、纖度を0.5dtex以上5dtex以下の範囲とするポリオレフィン樹脂で構成された短纖維を用いることが好ましい。より好ましい他のポリオレフィン短纖維の纖度の下限は、0.8dtexである。より好ましい他のポリオレフィン短纖維の纖度の上限は、3dtexである。不織布が纖度の異なった短纖維で構成されると、ポリオレフィン極細短纖維に比べ纖維強度が大きく、不織布引張強さが向上するだけでなく、所望の不織布比表面積に調整し易く、好ましい。他のポリオレフィン短纖維の纖度が0.5dtex未満であると、不織布を構成する纖維が実質極細短纖維のみとなり、不織布が緻密になり過ぎるため、ガス通過性が低下して内圧、内部抵抗が上昇する傾向にある。さらに、不織布の比表面積が大きくなり過ぎて所望の $(S/C)_E$ と $(S/C)_B$ の比を得るところとなる。一方、他のポリオレフィン短纖維の纖度が5dtexを超えると

、所望の不織布比表面積が得られない恐れがある。

#### 【0028】

本発明のセパレータ材料は、適度な比表面積を有するとともに高い引張強さの不織布を得るために、前記他のポリオレフィン短纖維としてポリオレフィン熱接着性短纖維を含むことが重要である。そして、前記ポリオレフィン熱接着性短纖維のうち少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短纖維は扁平化され、溶融されることにより、構成する纖維同士の接着性を高めるとともに、纖維の比表面積を高めた熱接着不織布となす。特に、不織布表層付近を構成するポリオレフィン熱接着性短纖維の扁平化の割合を不織布内部よりも多くすることにより、不織布表層部よりも不織布内部により大きい空隙を確保することができる。さらに、スルホン化処理、特にSO<sub>3</sub>ガス処理において、反応物質は不織布内部に滞留し易くなり、硫黄原子を含む官能基が不織布内部に導入し易くなるものと推定する。

#### 【0029】

ポリオレフィン熱接着性短纖維を構成するポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1などのホモ、共重合体のうち少なくとも1種から選ばれる樹脂が挙げられる。特に、前記ポリオレフィン極細短纖維の融点よりも10℃以上低い樹脂は、不織布の比表面積を調整し易く、好ましい。

#### 【0030】

ポリオレフィン熱接着性短纖維の断面形状は、円形、異形、中空などの纖維断面を有する单一、または複合形態が挙げられる。ポリオレフィン熱接着性短纖維として、前記ポリオレフィン極細短纖維を構成する成分の融点よりも10℃以上低い融点を持つポリオレフィン樹脂（以下、低融点ポリオレフィン樹脂という）を1成分とし、前記低融点ポリオレフィン樹脂が少なくとも纖維表面の20%を占める纖維であることが好ましい。ポリオレフィン熱接着性短纖維における熱接着成分の融点がポリオレフィン極細短纖維を構成する成分の融点の10℃未満であると、ポリオレフィン熱接着性短纖維を溶融させたときにポリオレフィン極細短纖維も溶融してしまうので、纖維間空隙を閉塞してしまい、所望の不織布比表面積が得られない場合がある。

**【0031】**

前記ポリオレフィン熱接着性短纖維のうち、低融点ポリオレフィン樹脂を鞘成分とし、低融点ポリオレフィン樹脂より融点が10℃以上高いポリオレフィン樹脂（以下、高融点ポリオレフィン樹脂という）を芯成分とする鞘芯型複合短纖維は、不織布を構成する纖維を熱接着させたときの不織布の引張強さに優れるとともに、スルホン化処理したときに纖維強度の劣化が少なく、好ましい。より好ましい鞘芯型複合纖維の形態は、鞘成分と芯成分とが同心円状に配置されたものである。

**【0032】**

具体的な鞘芯型複合短纖維の組み合わせとしては、高密度ポリエチレン／ポリプロピレン、プロピレン共重合体／ポリプロピレンなどが挙げられ、特に所望の比表面積を維持しつつ、より高い不織布強力を得るのであれば、鞘成分の纖維融点が140℃以下のエチレン－プロピレン共重合体／ポリプロピレン、エチレン－ブテン－プロピレン共重合体／ポリプロピレンの組み合わせが熱接着部の強力が大きく、好ましい。なお、融点はJIS-K-7121（DSC法）に準じ測定したものをいう。

**【0033】**

他のポリオレフィン短纖維のうち前記ポリオレフィン熱接着性短纖維の占める割合は、50mass%以上90mass%以下の範囲で含有することが好ましい。より好ましいポリオレフィン熱接着性短纖維の含有量の下限は、60mass%である。より好ましいポリオレフィン熱接着性短纖維の含有量の上限は、80mass%である。他のポリオレフィン短纖維のうちポリオレフィン熱接着性短纖維の占める割合が50mass%未満であると、スルホン化処理後の不織布の引張強さが低下する恐れがある。さらに、湿式抄紙後に熱接着した熱接着不織布を水流交絡した際に、纖維同士の熱接着が不十分であると、纖維が水流によって飛散したり、ノズル筋が発生して均一な不織布地合いが得られない。また、水流により三次元的交絡が過度に進行して、不織布厚み方向に纖維が配向されて不織布の引張強さが低下する恐れがある。上記の結果、十分な自己放電特性および耐ショート性が得られない恐れがある。ポリオレフィン熱接着性短纖維の占める割合が90mass%を超

えると、溶融した低融点ポリオレフィン樹脂によって纖維間の空隙が閉塞されて、所望の不織布比表面積が得られない恐れがある。

#### 【0034】

前記ポリオレフィン熱接着性短纖維における纖度は、0.5 dtex以上4 dtex以下の範囲であることが好ましい。より好ましいポリオレフィン熱接着性短纖維の纖度の下限は、0.8 dtexである。より好ましいポリオレフィン熱接着性短纖維の纖度の上限は、3 dtexである。ポリオレフィン熱接着性短纖維の纖度が0.5 dtex未満であると、不織布が緻密になり過ぎてガス通過性が低下し、内圧、内部抵抗が上昇する傾向にある。ポリオレフィン熱接着性短纖維の纖度が4 dtexを超えると、所望の不織布比表面積が得られない恐れがある。

#### 【0035】

また、本発明のセパレータ材料は、適度な比表面積を有するとともに高い引張強さの不織布を得るために、前記他のポリオレフィン短纖維として纖維強度5 cN/dtex以上のポリオレフィン高強度短纖維を含むことが重要である。そして、前記ポリオレフィン高強度短纖維のうち少なくとも一部のポリオレフィン高強度短纖維は扁平化されることにより、高強度短纖維による不織布引張強さの向上と、纖維の比表面積を高めて所望の不織布比表面積を有する不織布となす。特に、不織布表層付近を構成するポリオレフィン高強度短纖維の扁平化の割合を不織布内部よりも多くすることにより、不織布表層部よりも不織布内部により大きい空隙を確保することができる。

#### 【0036】

前記ポリオレフィン高強度短纖維の纖維強度は、5 cN/dtex以上であることが好ましい。より好ましいポリオレフィン高強度短纖維の纖維強度の下限は、8 cN/dtexである。ポリオレフィン高強度短纖維の纖維強度を5 cN/dtex以上とすることによって、所望の不織布引張強さを確保することが可能となる。前記ポリオレフィン高強度短纖維の纖度は、1 dtex以上3 dtex以下の範囲にあることが好ましい。ポリオレフィン高強度短纖維の纖度を上記範囲とすることにより、所望の不織布比表面積を得ることが容易となる。より好ましいポリオレフィン高強度短纖維の纖度の下限は、1.2 dtexである。より好ましいポリオレフィン高強度短纖

維の纖度の上限は、2 dtexである。

### 【0037】

前記ポリオレフィン高強度短纖維に用いられるポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、超高分子量ポリエチレンなどの樹脂または共重合樹脂が挙げられる。なかでもポリプロピレン樹脂が安価に所望の高強度短纖維が得られる点で好ましい。

### 【0038】

前記他のポリオレフィン短纖維として、前記ポリオレフィン熱接着性短纖維以外に、ポリオレフィン熱接着性短纖維の熱接着成分（低融点ポリオレフィン成分）の融点より10℃以上高いポリオレフィン樹脂で構成される纖維（以下、ポリオレフィン短纖維という）を含むことが好ましい。前記ポリオレフィン樹脂として、例えば、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのホモ、コポリマーのうち少なくとも1種から選ばれる樹脂が挙げられる。ポリオレフィン熱接着性短纖維における熱接着成分の融点がポリオレフィン短纖維を構成する成分の融点の10℃未満であると、ポリオレフィン熱接着性短纖維を溶融させたときにポリオレフィン短纖維も溶融してしまうので、纖維間空隙を閉塞してしまい、所望の不織布比表面積が得られない恐れがある。ポリオレフィン短纖維の断面形状は、円形、異形、中空などの纖維断面を有する单一、または複合形態が挙げられる。前記ポリオレフィン短纖維として、前記ポリオレフィン高強度短纖維を用いると、本発明の効果を有効に發揮することができ、好ましい。

### 【0039】

また、前記ポリオレフィン短纖維のうち少なくとも一部の短纖維は、湿式抄紙後、高圧水流処理前の熱処理や厚み加工時の熱プレス処理などによって扁平化されると比表面積が向上し、好ましい。とくに、湿式抄紙ウェブを作製して抄き合わせ、次いでシリンダードライヤー機を用いて加熱加圧処理するのが好ましい。また、ポリオレフィン短纖維として前記ポリオレフィン高強度短纖維を用いると、不織布の比表面積および不織布の引張強さを両立することができ、好ましい。

### 【0040】

構成する纖維を扁平化させることによって、またはポリオレフィン熱接着性纖

維で扁平化させて熱接着させることによって得られる不織布の比表面積は、0.5 m<sup>2</sup>/g以上1.2 m<sup>2</sup>/g以下の範囲を満たすものである。好ましい比表面積の下限は、0.7 m<sup>2</sup>/gである。好ましい比表面積の上限は、0.9 m<sup>2</sup>/gである。不織布の比表面積が0.5 m<sup>2</sup>/g未満である、あるいは1.2 m<sup>2</sup>/gを超えると、所望のスルホン化深度を得ることが困難となる。

#### 【0041】

また、下記式(1)に示す不織布を構成する纖維の比表面積から算出した不織布の見掛け比表面積に対する、不織布の比表面積の割合（以下、比表面積増加率という）が120%以上200%以下の範囲となるようにポリオレフィン極細短纖維、ポリオレフィン熱接着性短纖維および／またはポリオレフィン高強度短纖維の含有量、扁平度合い等を調整することが好ましい。

#### 【0042】

$$(不織布の比表面積 / 不織布の見掛け比表面積) \times 100 \dots (1)$$

ここでいう纖維の比表面積から算出した不織布の見掛け比表面積とは、出発原綿の形態での単纖維の比表面積をそれぞれ算出し、それぞれの単纖維が不織布に占める割合に乗じて、それらを合計した値である。例えば、ポリオレフィン極細短纖維が分割型複合短纖維を割纖して得られるものであれば、分割型複合纖維の纖度、纖度から円形断面に換算して求められる纖維径、纖維を構成する樹脂の密度、纖維長、および割纖率から算出することができる。比表面積増加率は、纖維が一般に扁平化されると纖維の質量変化のないまま表面積が増大する、すなわち比表面積が増大するので、出発原綿の形態からどの程度扁平化されたかを示す指標として用いた。比表面積増加率が100%を超えると比表面積は増加したことを意味し、100%未満であると比表面積が減少したことを指す。比表面積増加率が120%未満であると、構成する纖維の扁平化が十分になされておらず、スルホン化強度及び不織布強力において所望の範囲を満たす不織布が得られない。比表面積増加率が200%を超えると、構成する纖維の扁平化が進み過ぎて、電池としたときに内部抵抗が高くなる傾向にある。

#### 【0043】

上記のようにして得られるセパレータ材料は、下記の範囲を満たすものである

。前記(1)における $(S/C)_E$ は、電子分光法(ESCA)により不織布の表面から100Åまでの深度で測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比であり、不織布表層部がどの程度スルホン化されたかを示す指標であり、 $(S/C)_E$ が大きいほどスルホン化強度が大きい、すなわち高度にスルホン化されたことを示す。 $(S/C)_E$ は、 $5 \times 10^{-3}$ 以上 $50 \times 10^{-3}$ 以下の範囲である。好ましい $(S/C)_E$ の下限は、 $10 \times 10^{-3}$ である。好ましい $(S/C)_E$ の上限は、 $30 \times 10^{-3}$ である。 $(S/C)_E$ が $5 \times 10^{-3}$ 未満であると、不織布表面に硫黄原子を含有する官能基の導入された量が少なく、電解液の吸液性が不十分となり、自己放電特性を満足する電池が得られない。 $(S/C)_E$ が $50 \times 10^{-3}$ を超えると、不織布表面における纖維表面の酸化劣化が著しく、不織布の引張強さが低下する恐れがある。

#### 【0044】

なお、電子分光法(ESCA)により測定される炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比 $(S/C)_E$ の測定条件は、下記のとおりである。

#### 【0045】

##### [電子分光法(ESCA)]

X線光電子分光計(PERKIN ELMAR製アルバックファイESCA 5500MT)を用いて、励起源としてMg-K $\alpha$ 線、印加電圧を15kV、ビーム電流値を10mA、脱出角度を45°として、不織布表面における炭素原子(C1s)、硫黄原子(S2p)、それぞれのピーク面積を測定し、光イオン化断面積補正をして、炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比 $(S/C)_E$ を測定した。

#### 【0046】

前記(2)における $(S/C)_B$ は、フラスコ燃焼法により測定される不織布全体の炭素原子数(C)に対する硫黄原子数(S)の比であり、不織布全体がどの程度スルホン化されたかを示す指標であり、 $(S/C)_B$ が大きいほどスルホン化強度が大きい、すなわち高度にスルホン化されたことを示す。 $(S/C)_B$ は、 $2.5 \times 10^{-3}$ 以上、 $7 \times 10^{-3}$ 以下の範囲である。好ましい $(S/C)_B$ の下限は、 $3 \times 10^{-3}$ 以上である。好ましい $(S/C)_B$ の上限は、 $5 \times 10^{-3}$

以下である。  $(S/C)_B$  が  $2.5 \times 10^{-3}$  未満であると、不織布表面に硫黄原子を含有する官能基の導入された量が少なくなるため、電解液の吸液性が不十分となり、自己放電特性を満足する電池が得られない。さらに、非常に弱い条件でスルホン化処理をすることとなり、不織布全体に均一にスルホン基を導入することが困難となる恐れがある。 $(S/C)_B$  が  $7 \times 10^{-3}$  を超えると、逆に強い条件でスルホン化処理をすることとなり、不織布の引張強さが低下する傾向にある。

#### 【0047】

なお、フラスコ燃焼法により測定される炭素原子数 (C) に対する硫黄原子数 (S) の比  $(S/C)_B$  の測定条件は、下記のとおりである。

#### 【0048】

##### [フラスコ燃焼法]

###### (1) 吸収液の調製

$\text{NaHCO}_3$  8.4 mgを純水 100 ml に溶かし、31%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を 1 ml 加え、吸収液を調製した。

###### (2) 試料の調製

不織布から試料 1 g を採取し、13% 水酸化カリウム水溶液に 30 分間浸漬する。しかる後に水道水で 30 分間洗浄し、さらに純水で 30 分間洗浄する。次いで、60°C で 1 時間乾燥して試料を調製した。

###### (3) 酸素燃焼フラスコ法

燃焼フラスコ内に前記吸収液 5 ml を入れ、内壁を純水で濡らす。次に、前記試料を 20 mg 精秤し、無灰濾紙 (5 C) に包み白金籠にセットした後、フラスコ内を酸素で 30 秒間満たす。しかる後に、白金籠に通電 (引火) し試料を燃焼させる。燃焼後は、時折フラスコ注液部に純水を注ぎ足しながらよく振り、5 分間冷却する。冷却後、注液部の純水により内壁を洗浄し数分間放置する。燃焼フラスコの吸収液をメスフラスコで 50 ml に定容し、測定溶液を採取した。

###### (4) $(S/C)_B$ の測定

イオンクロマト装置 (DIONEX 製、DX-100) を用い、前記測定溶液の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度を測定し、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度と試料質量から  $(S/C)_B$  を算出した。

### 【0049】

次に、前記（3）における  $(S/C)_E$  と  $(S/C)_B$  の比（スルホン化深度）は、不織布表層部のスルホン化強度と不織布全体のスルホン化強度とを比較するものであって、言い換えれば、不織布内部までどの程度スルホン化されたかを示す指標である。スルホン化深度が小さいほど、不織布表層部のスルホン化強度と不織布全体のスルホン化強度の差が少ない、言い換えれば不織布表層部と内部にスルホン化強度の差が少ないと示す。スルホン化深度を 1.5 以上 1.2 以下の範囲とすることにより、セパレータの表層部と内部との間におけるスルホン化強度の偏在を抑えて、不織布の厚み方向において電解液の偏在が起こらないようになることができる。その結果、充放電を繰り返した時にセパレータの内部で部分的な液枯れ、液溜まりが発生することを抑えることができ、優れた自己放電特性を達成するのである。好ましいスルホン化深度の下限は、2 である。好ましいスルホン化深度の上限は、9 である。スルホン化深度を 1.5 未満とするには、強い条件のスルホン化処理をすることとなり、不織布の引張強さが低下する傾向にある。スルホン化深度が 1.2 を超えると、電解液の偏在が起り、自己放電特性が低下する傾向にある。

### 【0050】

前記（4）における JIS-L-1096 における不織布縦方向の引張強さは、120 N/5cm 以上である。好ましい不織布強力の下限は、125 N/5cm 以上である。不織布縦方向の引張強さが 120 N/5cm 未満であると、従来の内部までスルホン化されたセパレータ材料と同様に、耐ショート性に劣る。

### 【0051】

本発明のセパレータ材料の厚みは、 $120 \mu\text{m}$  以上  $220 \mu\text{m}$  以下の範囲であることが好ましい。より好ましい厚みの下限は  $160 \mu\text{m}$  である。さらに好ましい厚みの下限は、 $170 \mu\text{m}$  である。より好ましい厚みの上限は  $200 \mu\text{m}$  である。セパレータ材料の厚みが  $120 \mu\text{m}$  未満であると、所望の比表面積および不織布縦方向の引張強さを得るのが困難となる恐れがある。セパレータ材料の厚みが  $220 \mu\text{m}$  を超えると、電池内に組み込むセパレータの量、電解液量が制限されて、自己放電特性等の電池性能に影響を及ぼす。

**【0052】**

本発明のセパレータ材料の目付は、 $50\text{ g/m}^2$ 以上 $90\text{ g/m}^2$ 以下の範囲であることが好ましい。より好ましい目付の下限は、 $60\text{ g/m}^2$ である。より好ましい目付の上限は $80\text{ g/m}^2$ である。セパレータ材料の目付を $50\text{ g/m}^2$ 以上 $90\text{ g/m}^2$ 以下の範囲とすることにより、所望の比表面積および不織布縦方向の引張強さを得ることができ、好ましい。

**【0053】**

本発明のセパレータ材料において、下記に示す耐熱アルカリ質量減少率は、5 mass%以下を示すことが好ましい。より好ましい耐熱アルカリ質量減少率の上限は、3 mass%である。前記耐熱アルカリ質量減少率は、下記の如く高温のアルカリ水溶液に浸漬したときの経時的な質量変化を評価するものであり、充放電を繰り返したときの電池内部状態を擬似的に表すものであり、自己放電特性の指標として用いられる。耐熱アルカリ質量減少率が小さいほど、充放電を繰り返した後の自己放電が少ないことを示し、例えば500時間浸漬後の耐熱アルカリ質量減少率は、充放電1500サイクル後の自己放電特性に相当し、1000時間浸漬後の耐熱アルカリ質量減少率は、充放電3000サイクル後の自己放電特性に相当するものと推定される。

**【0054】****[耐熱アルカリ質量減少率]**

2リットルのビーカーに35%水酸化カリウム水溶液を1リットル入れ、80°Cに加熱して恒温状態とする。セパレータ材料を20cm四方に切断して、恒温室で水分平衡状態に至らせたサンプルを予め質量を有効数字4桁測定しておく。前記サンプルを水酸化カリウム水溶液に浸漬して経時的な質量変化を読み、質量減少率とした。なお、後述する実施例においては、水酸化カリウム水溶液に1000時間浸漬後の質量減少率を求めた。

**【0055】**

本発明のセパレータ材料において、下記に示す突き刺し強力は、8N以上を示すことが好ましい。より好ましい突き刺し強力の下限は、10Nである。前記突き刺し強力は、電極等のバリや充放電の繰り返しにより発生するデンドライドな

ど異物が対極へ到達したり、破損したりして発生するショート性の指標として用いられる。突き刺し強力が大きいほど、電池組み込み時や充放電を繰り返した時のショート率が少ないことを示す。

### 【0056】

#### 【突き刺し強力】

カトーテック（株）製「KES-G5 ハンディー圧縮試験機」を用いて、縦30mm、横100mmの大きさに裁断した不織布を4枚準備して試料とし、試料の上に縦46mm、横86mm、厚み7mmのアルミ板の中央部に直径11mmの孔を有する押さえ板を載置した後、先端部が1mmφの球状部、軸の部分が底面直径2.2mm、高さ18.7mmの円錐状になった針を、2mm/秒の速度で押さえ板の孔の中央に垂直に突き刺した時の最大荷重（N）を試料1枚につき任意に15箇所測定し、その平均値を突き刺し強力とした。

### 【0057】

次に、本発明のセパレータ材料の詳細な内容を製造方法とともに説明する。前記構成纖維を含有してなる纖維ウェブの形態は、カード法、エアレイ法などにより得た乾式ウェブ、湿式法により得た湿式抄紙ウェブなどの短纖維ウェブが用いられる。なかでも前記構成纖維の纖維長が3mm以上25mm以下の範囲で構成される湿式抄紙ウェブは、均質なウェブを得る点で好ましい。より好ましい纖維長の下限は、5mm以上である。より好ましい纖維長の上限は、15mm以下である。構成纖維の纖維長が3mm未満であると、後述する水流処理時に纖維が飛散して不織布の最大孔径が大きくなる傾向にあり、均質な不織布を得るのが困難となる。構成纖維の纖維長が25mmを超えると、スラリー中における纖維の分散性が悪くなつて均質な不織布を得るのが困難となり、不織布の最大孔径が大きくなる傾向にある。

### 【0058】

前記湿式抄紙ウェブを得る方法としては、常套の湿式抄紙機を用いて作製することができる。湿式抄紙ウェブを得る具体的な一例としては、まず前記構成纖維を所望の範囲となるように混合し、0.01mass%以上0.6mass%以下の範囲の濃度になるように水に分散させてスラリーを調製する。このとき、ポリオレフ

イン極細短纖維として分割型複合短纖維を用いる場合、スラリーを調整する段階における離解、叩解処理で少なくとも一部の分割型複合短纖維を割纖して、ポリオレフィン極細短纖維を形成させておくことが好ましい。前記処理を行うことにより、ポリオレフィン極細短纖維は不織布中に略均一に分散されて、適度な比表面積を有する不織布を得ることができる。

### 【0059】

次いで、前記スラリーから円網式、短網式、あるいは長網式等の湿式抄紙機を用いて湿式抄紙ウェブを作製する。このとき、円網式湿式抄紙機を用いた円網式湿式抄紙ウェブを少なくとも1層用いると、不織布縦方向の引張強さが向上し、好ましい。得られた湿式抄紙ウェブは、1層で、または2層以上に抄き合わせて毛布などの搬送用支持体で搬送されて、シリンドードライヤー、熱ロールなど公知の熱処理機を用いて、乾燥させるか、またはポリオレフィン熱接着性短纖維が溶融する温度より高い温度で熱処理して、纖維同士を熱接着させるとよい。特に後述する水流交絡処理を施す場合であれば、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短纖維を扁平化させて構成する纖維同士を熱接着させることが好ましい。ポリオレフィン熱接着性短纖維を扁平化させて構成する纖維同士を熱接着させることにより、水流交絡処理による不織布の引張強さの低下を抑制することができ、過度に熱処理する必要がなくなるからである。ポリオレフィン熱接着性短纖維を扁平化させるには、適度な加圧状態とすることがよく、例えば20N/cm以上100N/cm以下の範囲にある線圧で処理することが好ましい。

### 【0060】

また、熱処理温度はポリオレフィン熱接着性短纖維以外の纖維が溶融する温度より低い温度で熱処理することが好ましい。ポリオレフィン熱接着性短纖維以外の纖維の溶融する温度を超えると、空隙が閉塞されて、比表面積が減少する恐れがあるからである。例えば、ポリオレフィン熱接着性短纖維として、鞘成分を低融点ポリオレフィン樹脂とし、芯成分を鞘成分の融点より10℃以上高い融点を有する高融点ポリオレフィン樹脂とした鞘芯型複合短纖維を用い、ポリオレフィン極細短纖維をポリオレフィン熱接着性短纖維の鞘成分の融点より10℃以上高い融点を有するポリオレフィン樹脂とした場合、熱処理温度は鞘成分の融点以上

、芯成分およびポリオレフィン極細短纖維の融点より10℃低い温度以下とすることが好ましい。

### 【0061】

次いで、纖維ウェブ、特に前記湿式抄紙に水流交絡処理を施すことが好ましい。前記ポリオレフィン極細短纖維として分割型複合短纖維を用いる場合、水流交絡処理により十分に割纖されていない分割型複合短纖維を割纖して極細短纖維が形成される。さらに主として不織布表層部の纖維が解かれて再配列される。水流交絡処理は、孔径0.05mm以上0.5mm以下の範囲にあるオリフィスが0.3mm以上1.5mm以下の間隔で設けられるノズルから、水圧2MPa以上9MPa以下の範囲の水流を不織布の表裏にそれぞれ1回以上噴射するとよい。より好ましい水圧の下限は、3MPaである。より好ましい水圧の上限は、8.5MPaである。水圧を上記範囲とすることにより、不織布の厚み方向において過度に纖維が配向されることなく、主として不織布表層部において纖維が解かれて再配列される。そのため、スルホン化処理、特にSO<sub>3</sub>ガス処理において反応物質が不織布表層部から適度に入り込み、不織布内部に滞留して、硫黄原子を含む官能基を不織布内部に導入し易くするものと推定する。

### 【0062】

水流交絡処理された不織布は、ポリオレフィン熱接着性短纖維の融点未満の温度で熱処理して乾燥させるか、ポリオレフィン熱接着性短纖維の融点以上の温度で熱処理して、ポリオレフィン熱接着性短纖維を再度溶融させて構成する纖維同士を熱接着させるとよい。上記操作によって、水流交絡処理されてなる湿式不織布の比表面積は、適度な範囲に調整されるとともに、不織布縦方向の引張強さを120N/5cm以上に維持することで、最終的に得られるセパレータ材料の引張強さを維持することができる。水流交絡処理後の熱処理は、得ようとするセパレータ材料の比表面積を決定する因子の一つであり、過度にポリオレフィン熱接着性短纖維を溶融させると比表面積に影響を及ぼすため、ポリオレフィン熱接着性短纖維の融点未満の温度で熱処理することがより好ましい。

### 【0063】

そこで、前述の方法により得られる不織布は、スルホン化処理が施されて硫黄

原子を含む官能基を付与される。スルホン化処理としては、濃硫酸処理、発煙硫酸処理、クロロスルホン酸処理、SO<sub>3</sub>ガス処理などが挙げられる。なかでも、SO<sub>3</sub>ガス処理は反応性が高く、SO<sub>3</sub>ガスが不織布内部にまで浸透し易い点で好ましい。SO<sub>3</sub>ガス処理における反応温度は、40℃以上90℃以下の範囲であることが好ましい。より好ましい反応温度の下限は、50℃である。より好ましい反応温度の上限は、70℃である。反応温度が40℃未満であると、反応性が乏しくなるため反応時間を上げる必要があり、生産性が低下する。反応温度が90℃を超えると、反応性が著しく高くなるため不織布強力の低下等の弊害を生じる恐れがある。

#### 【0064】

SO<sub>3</sub>ガス処理におけるガス濃度は、1vol%以上30vol%以下の範囲であることが好ましい。より好ましいガス濃度の下限は、5vol%である。より好ましいガス濃度の上限は、20vol%である。ガス濃度が1vol%未満であると、反応性が乏しくなるため反応温度を上昇させるなどを必要とし、生産性が低下する。ガス濃度が30vol%を超えると、反応時の基布表面温度が無視できず、不織布強力の低下等の弊害を生じる恐れがある。

#### 【0065】

SO<sub>3</sub>ガス処理における反応時間は、10秒以上600秒以下の範囲で処理することが好ましい。より好ましい反応時間の下限は、30秒である。より好ましい反応時間の上限は、120秒である。反応時間が10秒未満であると、十分な反応性が得られないため反応ムラを生じる恐れがあり、硫黄原子が偏在化する恐れがある。反応時間が600秒を超えると、生産性が低下する。

#### 【0066】

前記スルホン化処理された不織布は、水、アルカリ水溶液などで洗浄されて硫黄原子を含む官能基が付与された不織布が得られる。また、必要に応じてスルホン化の前後に他の親水化処理を本発明の効果を損なわない範囲で施してもよい。他の親水化処理としては、親水性界面活性剤処理、ビニルモノマーのグラフト共重合処理、フッ素ガス処理、スルホン化処理、コロナ放電処理、プラズマ処理などの単独処理、あるいは2以上の処理が挙げられる。

## 【0067】

次いで、前記スルホン化処理された不織布は、熱プレス処理が施されて、得られる不織布の比表面積を $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲となるように比表面積を調整するとよい。1対のプレス機としては、ロール型、平板型などが挙げられるが、生産性を考慮すると平ロール型のカレンダー加工機を用いることが好ましい。不織布の比表面積を調整する手段の一例としては、40℃より高く、不織布を構成する纖維の溶融する温度より30℃以上低い温度の1対のプレス機を用いて、熱プレス処理することが好ましい。より好ましい加工温度の下限は、50℃より高い温度である。より好ましい加工温度の上限は、構成纖維の溶融する温度より50℃以上低い温度である。さらに好ましい加工温度の上限は、ポリオレフィン熱接着性短纖維の溶融する温度より50℃以上低い温度である。加工温度が低すぎると、不織布の幅方向で厚み斑が生じるか、あるいは加工後不織布の厚みが復元する（厚み回復）現象を引き起こす恐れがある。加工温度が不織布の構成纖維の溶融する温度より30℃低い温度を超えると、不織布表面の纖維間空隙が閉塞され、不織布の比表面積が減少する恐れがある。さらに、スルホン化処理により付与された硫黄原子を含む官能基が劣化して減衰する恐れがある。

## 【0068】

前記プレス処理における線圧は、150N/cm以上、1500N/cm以下であることが好ましい。より好ましい線圧の下限は、200N/cmである。さらに好ましい線圧の下限は、300N/cmである。より好ましい線圧の上限は、1000N/cmである。さらに好ましい線圧の上限は、800N/cmである。線圧が150N/cm未満であると、厚み加工が不安定になるだけでなく、構成する纖維を扁平化の度合いが小さく、所望の比表面積を得ることが困難となる恐れがある。線圧が1500N/cmを超えると、不織布表面がフィルム化し易い傾向となり、不織布の比表面積が減少する恐れがある。

## 【0069】

## 【実施例】

以下、本発明の内容を実施例を挙げて説明する。なお、セパレータ材料の厚み

、不織布引張強さ、不織布比表面積、ポリオレフィン分割型複合短纖維の割纖率は、以下の方法により測定した。

### 【0070】

#### [厚み]

175kPa荷重（JIS-B-7502に準じたマイクロメーターによる測定）により、3枚の試料のそれぞれ異なる10箇所で厚みを測定し、計30箇所の平均値を求めた。

### 【0071】

#### [不織布引張強さ]

JIS-L-1096に準じ、不織布の縦方向に対して、幅5cm、長さ15cmの試料片をつかみ間隔10cmで把持し、定速伸長型引張試験機を用いて引張速度30cm／分で伸長し、切断時の荷重値を引張強さとした。

### 【0072】

#### [不織布比表面積]

比表面積計（トライスター3000形、（株）島津製作所製）を用いて測定した。不織布を3cm×8cm角に切断した後、測定セルに採る。温度60℃で2時間脱ガス処理した後、窒素ガスを用いた多点BET法で測定した。

### 【0073】

#### [割纖率]

不織布の長手方向が断面となるように束ねて1mm径の穴のあいた金属プレートに通し、電子顕微鏡を用いて400倍に拡大して、割纖された極細短纖維の割合を算出して求めた。

### 【0074】

実施例および比較例に用いられる纖維原料の以下のとおり準備した。

### 【0075】

#### [纖維1]

第1成分を融点240℃のメチルペンテン共重合体とし、第2成分を融点163℃のポリプロピレンとして、複合比が50:50、図1(a)に示す纖維断面を有する纖度2.2dtex、纖維長6mmの分割型複合短纖維（大和紡績（株）製、

商品名DF-3) を用いた。

#### 【0076】

##### 〔繊維2〕

第1成分を融点132℃の高密度ポリエチレン（日本ポリケム（株）製）とし、第2成分を融点163℃のポリプロピレン（日本ポリケム（株）製）として、複合比が50:50、中空率が17.5%である図1(d)に示す繊維断面を有する繊度1.7dtex、繊維長6mmの分割型複合短繊維を準備した。

#### 【0077】

##### 〔繊維3〕

鞘成分を融点132℃の高密度ポリエチレンとし、芯成分を融点163℃のポリプロピレンとして、複合比が50:50、繊度1.7dtex、繊維長10mmの同心円鞘芯型複合繊維（大和紡績（株）製、商品名NBF(H)）を用いた。

#### 【0078】

##### 〔繊維4〕

鞘成分を融点118℃のメタロセン触媒ポリエチレン（宇部興産（株）製）とし、芯成分を融点163℃のポリプロピレン（日本ポリケム（株）製）として、複合比が50:50、繊度1.1dtex、繊維長10mmの同心円鞘芯型複合繊維を準備した。

#### 【0079】

##### 〔繊維5〕

融点163℃のポリプロピレンからなり、繊度1.3dtex、繊維長10mmのポリプロピレン繊維（大和紡績（株）製、商品名PNHC）を用いた。

#### 【0080】

##### 〔繊維6〕

融点163℃のポリプロピレンからなり、繊度0.8dtex、繊維長10mmのポリプロピレン繊維（大和紡績（株）製、商品名PZ）を用いた。

#### 【0081】

##### 〔実施例1〕

繊維1を40mass%、繊維3を40mass%、繊維5を20mass%混合して0.

5 mass%の濃度になるように水分散スラリーを調製し、パルバーを用い攪拌時間60min、回転数1000rpmで纖維1に割纖処理を施した。得られた水分散スラリーを円網式湿式抄紙機および短網式湿式抄紙機からそれぞれ目付35g/m<sup>2</sup>の湿式抄紙ウェブを作製して抄き合わせ、次いでシリンドライヤー機を用いて温度135℃、線圧40N/cmで熱処理を施して、不織布表面付近の纖維1、纖維3、および纖維5を扁平化させるとともに、纖維3の鞘成分を溶融させて構成する纖維同士を接着させて湿式抄紙を得た。得られた湿式抄紙において、纖維1は約60%が割纖して極細短纖維が発現していた。

#### 【0082】

次いで、前記湿式抄紙に、孔径0.1mmのオリフィスが0.6mmの間隔で設けられたノズルから水圧3MPa、4MPa、8MPaの柱状水流を不織布の表側および裏側にそれぞれ噴射して、未分割の纖維1を分割させるとともに不織布表面の纖維を解いて再配列させた。次いで熱風ドライヤーを用いて120℃で乾燥して、水流交絡処理された湿式不織布を得た。前記湿式不織布において纖維1は、約95%が割纖して極細短纖維を発現していた。

#### 【0083】

次いで、前記湿式不織布にSO<sub>3</sub>ガス処理機を用いて、濃度8vol%のSO<sub>3</sub>ガス霧囲気下で、反応温度60℃、反応時間60秒でスルホン化処理を施した。次に、水酸化ナトリウム5%溶液で中和、60℃の温水で洗浄後、70℃のドラム式乾燥機で乾燥後、ワインダーで巻き取ってスルホン化不織布を得た。

#### 【0084】

次いで、前記スルホン化不織布をロール温度60℃、線圧650N/cmのカレンダーロールを用いてカレンダー処理を施して、主として不織布表面を構成する纖維を扁平化するとともに厚みを調整し、本発明のセパレータ材料を得た。得られたセパレータ材料は、不織布表面付近を構成する纖維の扁平化の割合が不織布内部よりも多くなっていた。

#### 【0085】

#### 〔実施例2〕

実施例1の湿式抄紙に水流交絡処理を施した湿式不織布に、SO<sub>3</sub>ガス処理機

を用いて、濃度8vol%のSO<sub>3</sub>ガス霧囲気下で、反応温度60℃、反応時間90秒でスルホン化処理を施した。次に、水酸化ナトリウム5%溶液で中和、60℃の温水で洗浄後、70℃のドラム式乾燥機で乾燥後、ワインダーで巻き取ってスルホン化不織布とした以外は、実施例1と同様の方法で本発明のセパレータ材料を得た。得られたセパレータ材料は、不織布表面付近を構成する纖維の扁平化の割合が不織布内部よりも多くなっていた。

#### 【0086】

##### [実施例3]

実施例1の構成纖維に代わり、纖維2を40mass%、纖維4を40mass%、纖維5を20mass%混合した以外は、実施例1と同様の方法で本発明のセパレータ材料を得た。なお、得られた湿式抄紙における纖維2の割纖率は、70%であった。また、湿式抄紙を水流交絡処理して得られた湿式不織布における纖維1の割纖率は、95%であった。得られたセパレータ材料は、不織布表面付近を構成する纖維の扁平化の割合が不織布内部よりも多くなっていた。

#### 【0087】

##### [比較例1]

構成纖維として、纖維1を20mass%、纖維3を40mass%、纖維6を40mass%混合し、実施例1と同様の方法で湿式抄紙を作製した。次いで、前記湿式抄紙にSO<sub>3</sub>ガス処理機を用いて、濃度8vol%のSO<sub>3</sub>ガス霧囲気下で、反応温度35℃、反応時間60秒でスルホン化処理を施した以降の条件は、実施例1と同様の方法で比較用セパレータ材料を得た。なお、得られた湿式抄紙における纖維1の割纖率は約60%であった。

#### 【0088】

以上の実施例、比較例の結果をまとめて表1に示す。

#### 【0089】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
繊維 含有量 (mass %)	分割型複合 短纖維	繊維1 40	40	0	20
		繊維2 0	0	40	0
	熱接着性 短纖維	繊維3 40	40	0	40
		繊維4 0	0	40	0
	高強度纖維	繊維5 20	20	20	0
		繊維6 0	0	0	40
割縫率 (%)		95	95	95	60
不織布見掛け比表面積 ( $m^2/g$ )		0.529	0.529	0.554	0.408
不織布比表面積 ( $m^2/g$ )		0.85	0.87	0.71	0.45
比表面積増加率 (%)		161	171	128	110
目付 ( $g/m^2$ )		69	74	71	68
厚み ( $\mu m$ )		181	178	187	190
不織布縦方向引張強さ (N/5cm)		136	147	210	159
ESCA法	C (atom%)	95.24	80.59	92.12	89.9
	O (atom%)	3.47	13.31	5.71	7.22
	S (atom%)	0.91	4.24	1.53	2.81
	N a (atom%)	0.37	1.86	0.65	0.17
	(S/C)E $\times 10^{-3}$	9.55	52.6	16.6	31.29
フラスコ燃焼法		(S/C)B $\times 10^{-3}$	4.17	5.91	3.91
スルホン化深度			2.29	8.90	4.25
突き刺し強力 (N)			11.1	11.5	18.5
耐熱アルカリ質量減少率(mass %)			1.7	2.5	1.7
					5.5

## 【0090】

実施例1～3のセパレータ材料は、不織布の比表面積が0.5～1.2  $m^2/g$  の範囲となるように、繊維1または繊維2の分割型複合短纖維はポリオレフィン極細短纖維に割縫され、繊維3または繊維4のポリオレフィン熱接着性短纖維および繊維5のポリオレフィン高強度短纖維は扁平化されていた。このため、スルホン化強度が大きいにもかかわらず、スルホン化深度を小さくすることができた。その結果、セパレータの表層部と内部との間におけるスルホン化強度の偏在がほとんどなく、耐熱アルカリ質量減少率は5 mass%以下と小さく、電池の自己放電特性に寄与するものであった。

## 【0091】

さらに、実施例1～3のセパレータ材料は、所望のスルホン化強度およびスルホン化深度を満たすとともに、不織布引張強さは120 N/5cm以上を満たしており、電池組み込み時の工程性および耐ショート性に寄与するものであった。さら

に、実施例1～3のセパレータ材料は、突き刺し強力も大きいので、電池組み込み時および充放電を繰り返した時の耐ショート性に寄与するものであった。

#### 【0092】

一方、比較例1のセパレータ材料は、不織布の引張強さは120N/5cm以上を満たしているものの、比表面積は0.45m<sup>2</sup>/gと小さく、スルホン化深度は12を超えていた。その結果、耐熱アルカリ質量減少率は5.5mass%と大きくなり、電池の自己放電特性に寄与するものではなかった。

#### 【0093】

##### 【発明の効果】

本発明のセパレータ材料は、纖度0.5dtex未満のポリオレフィン短纖維と、ポリオレフィン熱接着性短纖維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン熱接着性短纖維が扁平化され、構成する纖維を接着した熱接着不織布で構成されたスルホン化不織布であり、所望の不織布の比表面積、不織布表面および不織布内部における硫黄原子量の分布、スルホン化深度、および不織布引張強さを満たすことにより、充放電を繰り返したときの自己放電特性に優れるとともに、電池組み込み時の工程性や耐ショート性に優れた電池を得ることができる。

#### 【0094】

また本発明のセパレータ材料は、纖度0.5dtex未満のポリオレフィン短纖維と、ポリオレフィン高強度短纖維を含み、少なくとも一部のポリオレフィン高強度短纖維が扁平化された不織布で構成されたスルホン化不織布であり、所望の不織布の比表面積、不織布表面および不織布内部における硫黄原子量の分布、スルホン化深度、および不織布引張強さを満たすことによっても、上記と同様の効果を得ることができる。

#### 【0095】

本発明のセパレータ材料は、アルカリ二次電池、リチウムイオン二次電池、あるいは電気二重層キャパシタ、コンデンサーなどの電気素子、あるいはイオン交換セパレータ（イオンキャッチャー）などに用いられ、特に、自己放電特性に優れるので、ニッケルーカドミウム電池、ニッケルー亜鉛電池、ニッケルー水素電池等のアルカリ二次電池に好適である。

## 【0096】

本発明のアルカリ二次電池用セパレータは、電池の自己放電特性が改良されており、一般民生用電池などに用いられ、特に電気自動車（P E V）やハイブリッド車（H E V）用に好適である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する分割型複合短纖維の纖維断面の一例を示す。

【図2】本発明のセパレータ材料の断面電子顕微鏡写真を示す。

## 【符号の説明】

1 第1成分

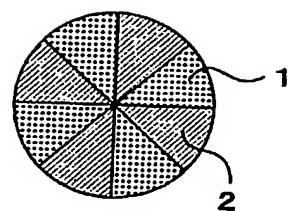
2 第2成分

【書類名】

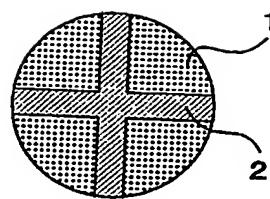
図面

【図1】

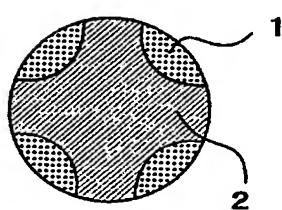
(a)



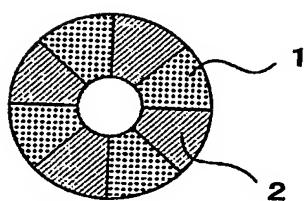
(b)



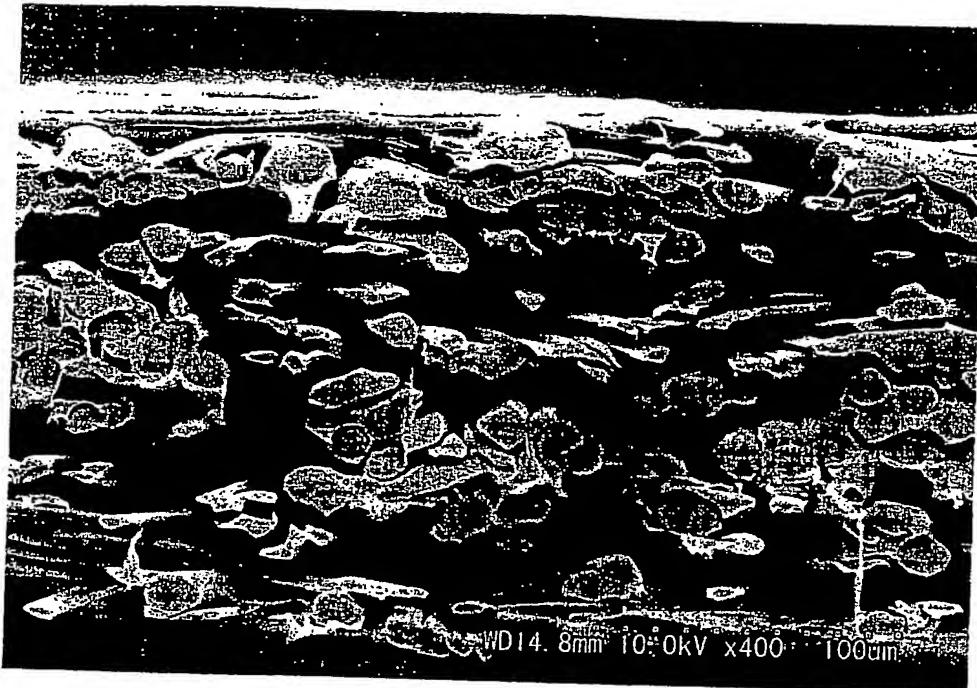
(c)



(d)



【図2】



WD 14.8mm 10.0kV x400 100μm

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 充放電を繰り返したときの自己放電特性に優れ、電池組み込み時の工程性や耐ショート性に優れたセパレータ材料とその製造方法およびアルカリ二次電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 織度0.5dtex未満のポリオレフィン極細短纖維と他のポリオレフィン短纖維からなり、他のポリオレフィン短纖維として熱接着性短纖維を含み、少なくとも一部の前記熱接着性短纖維が扁平化されて構成纖維を接着し、不織布の内部に空間を含みその内部までスルホン化された不織布であり、前記不織布の比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たす。

【選択図】 図2

特願 2003-015361

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[000002923]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所  
氏 名

1990年 8月25日

新規登録

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号  
大和紡績株式会社

特願 2003-015361

出願人履歴情報

識別番号

[300049578]

1. 変更年月日

2000年 6月15日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

氏 名

ダイワボウポリテック株式会社